

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-146133

(43)Date of publication of application : 22.05.2002

(51)Int.Cl.

C08L 23/16  
C08F 4/68  
C08F210/18  
C08J 3/24  
C08J 5/00  
C08K 5/541  
C08L 23/02  
C08L 23/08  
C08L 83/05

(21)Application number : 2000-349902

(71)Applicant : MITSUI CHEMICALS INC

(22)Date of filing : 16.11.2000

(72)Inventor : SHIRATA TAKASHI

ITO YUICHI

KAWASAKI MASAOKI

## (54) OLEFINIC THERMOPLASTIC ELASTOMER COMPOSITION AND MOLDED ARTICLE COMPRISING THE COMPOSITION

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an olefinic thermoplastic elastomer composition which has a large dynamic cross-linking rate and can give a cross-linked rubber molded article having excellent compression permanent set resistance, thermal ageing resistance and oil resistance, and to provide a molded article thereof.

**SOLUTION:** This olefinic thermoplastic elastomer composition characterized by being obtained by dynamically thermally treating 40 to 95 pts.wt. of (A) an ethylene/ $\alpha$ -olefin/non-conjugated polyene random copolymer rubber having structural units derived from a specific terminal group-containing norbornene compound of non-conjugated polyene and 5 to 60 pts.wt. of (B) a polyolefin resin [the total amount of the components (A) and (B) is 100 pts.wt.] in the presence of (C) an SiH group-containing compound having at least two SiH groups in the molecule. In the composition, the component (A) is partially or perfectly cross-linked. The component (B) is preferably a polypropylene-based resin whose boiling heptane insoluble portion has an isotactic pentad fraction of  $\geq 0.955$  and whose boiling heptane soluble portion is contained in a content of  $\leq 9$  wt.%.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-146133

(P2002-146133A)

(43) 公開日 平成14年5月22日 (2002.5.22)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード <sup>*</sup> (参考)
C 0 8 L 23/16		C 0 8 L 23/16	4 F 0 7 0
C 0 8 F 4/68		C 0 8 F 4/68	4 F 0 7 1
210/18		210/18	4 J 0 0 2
C 0 8 J 3/24	C E S	C 0 8 J 3/24	C E S A 4 J 0 2 8
5/00		5/00	4 J 1 0 0

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 18 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-349902 (P2000-349902)

(22) 出願日 平成12年11月16日 (2000.11.16)

(71) 出願人 000005887

三井化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 白 田 孝

千葉県市原市千種海岸3番地 三井化学株式会社内

(72) 発明者 伊 藤 雄 一

千葉県市原市千種海岸3番地 三井化学株式会社内

(74) 代理人 100081994

弁理士 鈴木 俊一郎 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 オレフィン系熱可塑性エラストマー組成物およびその組成物からなる成形体

(57) 【要約】

【解決手段】本発明のオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物は、非共役ポリエンである特定の末端ビニル基含有ノルボルネン化合物から導かれる構成単位を有するエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A) 40~95重量部と、ポリオレフィン樹脂 (B) 5~60重量部 [成分 (A) と成分 (B) との合計量は100重量部とする] とを、Si H基を1分子中に少なくとも2個持つSi H基含有化合物 (C) の存在下に、動的に熱処理することにより得られることを特徴とする。この組成物における成分 (A) は部分的に、または完全に架橋している。成分 (B) としては、沸騰ヘプタン不溶部のアイソタクチック・ペンタッド分率が0.955以上で、かつ、沸騰ヘプタン可溶部の含有量が9重量%以下であるポリプロピレン系樹脂が好ましい。

【効果】本発明によれば、動的架橋速度が速く、しかも耐圧縮永久歪み性、耐熱老化性および耐油性に優れた架橋ゴム成形体を調製することができるオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物、およびその成形体を提供する

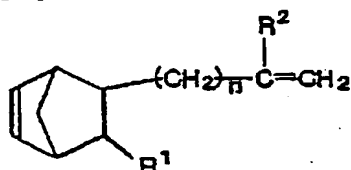
ことができる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】非共役ポリエンである下記一般式〔I〕または〔II〕で表わされる少なくとも一種の末端ビニル基含有ノルボルネン化合物から導かれる構成単位を有するエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)40~95重量部と、

ポリオレフィン樹脂(B)5~60重量部〔成分(A)と成分(B)との合計量は100重量部とする〕とを、SiH基を1分子中に少なくとも2個持つSiH基含有化合物(C)の存在下に、動的に熱処理することにより得られることを特徴とするオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物；

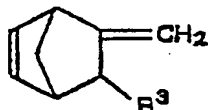
【化1】



... [I]

〔式中、nは0ないし10の整数であり、  
R<sup>1</sup>は水素原子または炭素原子数1~10のアルキル基であり、  
R<sup>2</sup>は水素原子または炭素原子数1~5のアルキル基である〕、

【化2】



... [II]

〔式中、R<sup>3</sup>は水素原子または炭素原子数1~10のアルキル基である〕。

【請求項2】前記SiH基含有化合物(C)の他に、さらに、触媒(D)を存在させることを特徴とする請求項\*

$$0.04 \times 10^{-13} \leq \log(\gamma_2/\gamma_1)/\nu \leq 0.20 \times 10^{-13} \quad \dots [III]$$

で表わされる関係を満足することを特徴とする請求項5に記載のオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項7】前記エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)が、下記化合物

(H)および(I)を主成分として含有する触媒を用い、重合温度30~60℃、重合圧力4~12kgf/cm<sup>2</sup>、非共役ポリエンとエチレンとの供給量のモル比

(非共役ポリエン/エチレン)0.01~0.2の条件で、エチレン、 $\alpha$ -オレフィンおよび前記一般式〔I〕

または〔II〕で表わされるノルボルネン化合物を共重合して得られるエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴムであることを特徴とする請求項

1~6のいずれかに記載のオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物；(H)VO(OR)<sub>n</sub>X<sub>3-n</sub>。(式中、Rは

炭化水素基であり、Xはハロゲン原子であり、nは0ま

\* 1に記載のオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項3】前記SiH基含有化合物(C)の他に、さらに、触媒(D)と反応抑制剤(E)を存在させることを特徴とする請求項1に記載のオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項4】前記エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)が、(i)エチレンと炭素原子数3~20の $\alpha$ -オレフィンとのモル比(エチレン/ $\alpha$ -オレフィン)が40/60~95/5の範囲にあり、(ii)ヨウ素価が0.5~50の範囲にあり、(iii)135℃のデカリン溶液で測定した極限粘度[ $\eta$ ]が0.3~10dl/gの範囲にあることを特徴とする請求項1に記載のオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項5】前記エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)が、前記(i)、(ii)および(iii)の物性の他に、(iv)GPCにより測定した分子量分布(Mw/Mn)が3~50であり、(v)該エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)100gに対し、ジクミルパーオキサイド0.01モルを用い、170℃で10分間プレス架橋したときの有効網目鎖密度( $\nu$ )が1.5×10<sup>20</sup>個/cm<sup>3</sup>以上であることを特徴とする請求項4に記載のオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項6】前記エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)が、前記(i)、(ii)、(iii)、(iv)および(v)の物性の他に、(vi)100℃でのメルトフローカーブから求めた、ずり応力0.4×10<sup>6</sup>dyn/cm<sup>2</sup>を示すときのずり速度 $\dot{\gamma}_1$ とずり応力2.4×10<sup>6</sup>dyn/cm<sup>2</sup>を示すときのずり速度 $\dot{\gamma}_2$ との比 $\dot{\gamma}_2/\dot{\gamma}_1$ と、前記有効網目鎖密度( $\nu$ )との比が、一般式〔III〕

または1~3の整数である)で表わされる可溶性バナジウム化合物、またはVX<sub>m</sub>(Xはハロゲン原子である)で表わされるバナジウム化合物、(I)R'<sub>m</sub>AlX'<sub>3-m</sub>。(R'は炭化水素基であり、X'はハロゲン原子であり、mは1~3である)で表わされる有機アルミニウム化合物。

【請求項8】前記エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)のソックスレー抽出(溶媒：沸騰キシレン、抽出時間：3時間、メッシュ：325)後の不溶解分が1%以下であることを特徴とする請求項7に記載のオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項9】前記ポリオレフィン樹脂(B)が、沸騰ヘブタン不溶部のアイソタクチック・ペンタッド分率が0.955以上で、かつ、沸騰ヘブタン可溶部の含有量

が9重量%以下であるポリプロピレン系樹脂であることを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載のオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項10】請求項1～9のいずれかに記載のオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物からなることを特徴とする成形体。

・【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】本発明は、オレフィン系熱可塑性エラストマー組成物およびその組成物からなる成形体に関する。

【0002】

【発明の技術的背景】オレフィン系熱可塑性エラストマーは、軽量でリサイクルが容易であることから、省エネルギー、省資源タイプのエラストマーとして、特に加硫ゴムの代替品として自動車部品、工業機械部品、電気・電子部品、建材等に広く使用されている。

【0003】また、近年、地球環境保護の観点から、焼却時に有害なガスを発生する塩化ビニル樹脂に代わって、有害なガスが発生しないオレフィン系熱可塑性エラストマーが使われるようになってきている。ところで、WO/98/38226に係る国際公開パンフレットには、約0.25重量%以上のビニルノルボルネンを含む非共役ジエンを用いたエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ジエン共重合体ゴムと熱可塑性樹脂（たとえばポリプロピレン、ポリプロピレンコポリマー等）とのブレンド物を、ヒドロシリル化反応剤およびヒドロシリル化触媒の存在下に、動的加硫して得られる熱可塑性エラストマーが開示されている。この熱可塑性エラストマーは、優れた物理的性質（たとえば硬さ、極限引張強さ等）と耐油性を有する製品を供給することができるとされている。

【0004】しかしながら、この熱可塑性エラストマーは、動的架橋速度が速く、またこの熱可塑性エラストマーから得られる製品は、耐圧縮永久歪み性、耐熱老化性に優れたものの、耐油性が必ずしも充分でないという問題がある。また、特開平7-138427号公報には、100℃ムーニー粘度（ML<sub>1+1</sub>, 100℃）が120～350であるオレフィン系共重合体ゴム100重量部当たり、鉱物油系軟化剤を20～150重量部含有する油展オレフィン系共重合体ゴム（A）40～95重量%、沸騰ヘプタン不溶部のアイソタクチックペンタッド分率が0.955以上で、かつ沸騰ヘプタン可溶部の含有量が9重量%以下であるプロピレン系重合体樹脂（B）5～60重量%、並びにポリブテン、ポリイソブチレンおよびブチルゴムから選ばれる少なくとも1種の重合体（C）0～50重量%からなる混合物を動的に熱処理して部分架橋してなることを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物が開示されている。この熱可塑性エラストマー組成物は、部分架橋されているため、耐熱性、引張特

性、柔軟性および耐圧縮永久歪み性が優れており、かつ流動性が良好であるため、大型肉厚製品とした際、フローマークやひけのない外觀の良好な製品が得られるとされている。

【0005】しかしながら、この熱可塑性エラストマー組成物は、動的架橋速度が遅く、しかも、この熱可塑性エラストマー組成物から得られる製品は、耐圧縮永久歪み性、耐熱老化性に劣っているという問題がある。したがって、動的架橋速度が速く、しかも、耐圧縮永久歪み性、耐熱老化性および耐油性に優れた成形体を提供することができるオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物、およびその成形体の出現が望まれている。

【0006】

【発明の目的】本発明は、上記のような従来技術に伴う問題を解決しようとするものであって、動的架橋速度が速く、しかも、耐圧縮永久歪み性、耐熱老化性および耐油性に優れた成形体を調製することができるオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物、およびその成形体を提供することを目的としている。

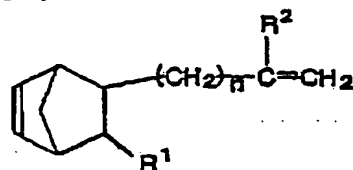
【0007】

【発明の概要】本発明に係るオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物は、非共役ポリエンである下記一般式

【I】または【II】で表わされる少なくとも一種の末端ビニル基含有ノルボルネン化合物から導かれる構成単位を有するエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム（A）40～95重量部と、ポリオレフィン樹脂（B）5～60重量部〔成分（A）と成分（B）との合計量は100重量部とする〕とを、SiH基を1分子中に少なくとも2個持つSiH基含有化合物（C）の存在下に、動的に熱処理することにより得られることを特徴としている。

【0008】

【化3】

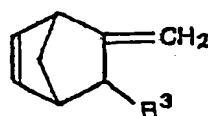


...【I】

【0009】〔式中、nは0ないし10の整数であり、R<sup>1</sup>は水素原子または炭素原子数1～10のアルキル基であり、R<sup>2</sup>は水素原子または炭素原子数1～5のアルキル基である。〕

【0010】

【化4】



...【II】

【0011】〔式中、R<sup>3</sup>は水素原子または炭素原子数

1～10のアルキル基である。] 前記SiH基含有化合物(C)の他に、さらに、触媒(D)を存在させてもよいし、また、前記SiH基含有化合物(C)の他に、さらに、触媒(D)と反応抑制剤(E)を存在させてもよい。前記エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)は、(i)エチレンと炭素原子数3～20の $\alpha$ -オレフィンとのモル比(エチレン/ $\alpha$ -オレフィン)が40/60～95/5の範囲にあり、(ii)ヨウ素価が0.5～50の範囲にあり、(iii)135℃のデカリン溶液で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.3～10dl/gの範囲にある。

[0012]中でも、前記(i)、(ii)および(iii)の物性の他に、(iv)GPCにより測定した分子量分布(Mw/Mn)が3～50であり、(v)該エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)100gに対し、ジクミルパーオキサイド0.01モルを用い、170℃で10分間プレス架橋したときの有効網目鎖密度( $\nu$ )が $1.5 \times 10^{18}$ 個/cm<sup>3</sup>以上であるエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)が好ましく、中でも、前記(i)、(ii)、(iii)、(iv)および(v)の物性の他に、(vi)100℃でのメルトフローカーブから求めた、ずり応力 $0.4 \times 10^8$ dyn/cm<sup>2</sup>を示すときのずり速度 $\dot{\gamma}_1$ とずり応力 $2.4 \times 10^8$ dyn/cm<sup>2</sup>を示すときのずり速度 $\dot{\gamma}_2$ との比 $\dot{\gamma}_2/\dot{\gamma}_1$ と、前記有効網目鎖密度( $\nu$ )との比が、一般式[III] $0.04 \times 10^{-18} \leq \text{Log}(\dot{\gamma}_2/\dot{\gamma}_1)/\nu \leq 0.20 \times 10^{-18}$ ...

[III]で表わされる関係を満足するエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)がより好ましい。

[0013]前記(i)～(vi)の物性を有するエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)は、下記化合物(H)および(I)を主成分として含有する触媒を用い、重合温度30～60℃、重合圧力4～12kgf/cm<sup>2</sup>、非共役ポリエンとエチレンとの供給量のモル比(非共役ポリエン/エチレン)0.01～0.2の条件で、エチレン、 $\alpha$ -オレフィンおよび前記一般式[I]または[II]で表わされるノルボルネン化合物を共重合することにより得られる。

(H)  $\text{VO}(\text{OR})_n\text{X}_3$  (式中、Rは炭化水素基であり、Xはハロゲン原子であり、nは0または1～3の整数である)で表わされる可溶性バナジウム化合物、または  $\text{VX}_3$  (Xはハロゲン原子である)で表わされるバナジウム化合物。(I)  $\text{R}'\text{AlX}'_m$  (R'は炭化水素基であり、X'はハロゲン原子であり、mは1～3である)で表わされる有機アルミニウム化合物。

[0014]前記エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)のソックスレー抽出(溶媒: 沸騰キシレン、抽出時間: 3時間、メッシュ: 325)後の不溶解分が1%以下であることが好まし

い。前記ポリオレフィン樹脂(B)としては、沸騰ヘプタン不溶部のアイソタクチック・ペンタッド分率が0.955以上で、かつ、沸騰ヘプタン可溶部の含有量が9重量%以下であるポリプロピレン系樹脂が好ましく用いられる。

[0015]本発明に係る成形体は、上記のような、本発明に係るオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物からなることを特徴としている。前記触媒(D)としては、白金系触媒が好ましく用いられる。

[0016]

[発明の具体的説明]以下、本発明に係るオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物およびその組成物からなる成形体について具体的に説明する。本発明に係るオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物は、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)と、ポリオレフィン樹脂(B)とを、SiH基含有化合物(C)および必要に応じて触媒(D)、反応抑制剤(E)の存在下に、動的に熱処理することにより得られる熱可塑性エラストマー組成物である。

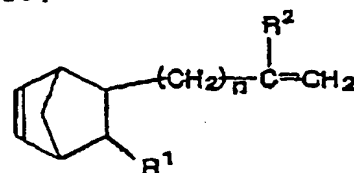
[0017]エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)

本発明で用いられるエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)は、エチレンと、炭素原子数3～20の $\alpha$ -オレフィンと、非共役ポリエンとのランダム共重合体である。このような炭素原子数3～20の $\alpha$ -オレフィンとしては、具体的には、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-トリデセン、1-テトラデセン、1-ペンタデセン、1-ヘキサデセン、1-ヘプタデセン、1-ノナデセン、1-エイコセン、9-メチル-1-デセン、11-メチル-1-ドデセン、12-エチル-1-テトラデセンなどが挙げられる。中でも、炭素原子数3～10の $\alpha$ -オレフィンが好ましく、特にプロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテンなどが好ましく用いられる。

[0018]これらの $\alpha$ -オレフィンは、単独で、あるいは2種以上組み合わせて用いられる。本発明で用いられる非共役ポリエンは、下記の一般式[I]または[II]で表わされる末端ビニル基含有ノルボルネン化合物である。

[0019]

[化5]



... [I]

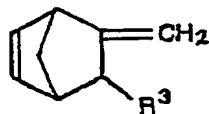
[0020]一般式[I]において、nは0ないし10

の整数であり、 $R^1$ は水素原子または炭素原子数1~10のアルキル基であり、 $R^1$ の炭素原子数1~10のアルキル基としては、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、*tert*-ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、イソヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基などが挙げられる。

【0021】 $R^1$ は水素原子または炭素原子数1~5のアルキル基である。 $R^1$ の炭素原子数1~5のアルキル基の具体例としては、上記 $R^1$ の具体例のうち、炭素原子数1~5のアルキル基が挙げられる。

【0022】

【化6】



... [II]

【0023】一般式 [II] において、 $R^1$ は水素原子または炭素原子数1~10のアルキル基である。 $R^1$ のアルキル基の具体例としては、上記 $R^1$ のアルキル基の具体例と同じアルキル基を挙げることができる。上記一般式 [I] または [II] で表わされるノルボルネン化合物としては、具体的には、5-メチレン-2-ノルボルネン、5-ビニル-2-ノルボルネン、5-(2-プロペニル)-2-ノルボルネン、5-(3-ブテニル)-2-ノルボルネン、5-(2-メチル-2-プロペニル)-2-ノルボルネン、5-(4-ペンテニル)-2-ノルボルネン、5-(3-メチル-3-ブテニル)-2-ノルボルネン、5-(5-ヘキセニル)-2-ノルボルネン、5-(4-メチル-4-ペンテニル)-2-ノルボルネン、5-(3-エチル-3-ブテニル)-2-ノルボルネン、5-(6-ヘプテニル)-2-ノルボルネン、5-(5-メチル-5-ヘキセニル)-2-ノルボルネン、5-(4-エチル-4-ペンテニル)-2-ノルボルネン、5-(7-オクテニル)-2-ノルボルネン、5-(6-メチル-6-ヘプテニル)-2-ノルボルネン、5-(5-エチル-5-ヘキセニル)-2-ノルボルネンなど挙げられる。このなかでも、5-ビニル-2-ノルボルネン、5-メチレン-2-ノルボルネン、5-(2-プロペニル)-2-ノルボルネン、5-(3-ブテニル)-2-ノルボルネン、5-(4-ペンテニル)-2-ノルボルネン、5-(5-ヘキセニル)-2-ノルボルネン、5-(6-ヘプテニル)-2-ノルボルネン、5-(7-オクテニル)-2-ノルボルネンが好ましい。これらのノルボルネン化合物は、単独で、あるいは2種以上組み合わせ用いることができる。

【0024】上記ノルボルネン化合物たとえば5-ビニル-2-ノルボルネンの他に、本発明の目的とする物性を損なわない範囲で、以下に示す非共役ポリエンを併用することもできる。このような非共役ポリエンとしては、具体的には、1,4-ヘキサジエン、3-メチル-1,4-ヘキサジ

エン、4-メチル-1,4-ヘキサジエン、5-メチル-1,4-ヘキサジエン、4,5-ジメチル-1,4-ヘキサジエン、7-メチル-1,6-オクタジエン等の鎖状非共役ジエン；メチルテトラヒドロインデン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-イソプロピリデン-2-ノルボルネン、5-ビニリデン-2-ノルボルネン、6-クロロメチル-5-イソプロベニル-2-ノルボルネン、ジシクロペンタジエン等の環状非共役ジエン；2,3-ジイソプロピリデン-5-ノルボルネン、2-エチリデン-3-イソプロピリデン-5-ノルボルネン、2-プロベニル-2,2-ノルボルナジエン等のトリエンなどが挙げられる。

【0025】上記のような諸成分からなるエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体 (A) は、以下のような特性を有している。

(i) エチレンと炭素原子数3~20の $\alpha$ -オレフィンとのモル比 (エチレン/ $\alpha$ -オレフィン)

エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A) は、(a) エチレンで導かれる単位と (b) 炭素原子数3~20の $\alpha$ -オレフィン (以下、単に $\alpha$ -オレフィンということがある) から導かれる単位とを、40/60~95/5、好ましくは50/50~90/10、好ましくは55/45~85/15、特に好ましくは60/40~80/20のモル比 [(a)/(b)] で含有している。

【0026】このモル比が上記範囲内にあると、耐熱老化性、強度特性および耐圧縮永久歪みに優れるとともに、耐寒性および加工性に優れた熱可塑性エラストマー組成物が得られる。

(ii) ヨウ素価

エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A) のヨウ素価は、0.5~50 (q/100q)、好ましくは0.8~40 (q/100q)、さらに好ましくは1~30 (q/100q)、特に好ましくは1.5~25 (q/100q) である。

【0027】このヨウ素価が上記範囲内にあると、有効網目鎖密度の高い熱可塑性エラストマー組成物が得られ、耐圧縮永久歪みに優れるとともに、耐環境劣化性 (=耐熱老化性) に優れた熱可塑性エラストマー組成物が得られる。ヨウ素価が50を超えると、コスト的に不利になるので好ましくない。

(iii) 極限粘度

エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A) の135℃デカリン中で測定した極限粘度  $[\eta]$  は、0.3~10 dl/g、通常は0.5~10 dl/g、好ましくは0.6~8 dl/g、さらに好ましくは0.7~6 dl/g、特に好ましくは0.8~5 dl/g であることが望ましい。

【0028】この極限粘度  $[\eta]$  が上記範囲内にあると、強度特性および耐圧縮永久歪みに優れるとともに、加工性に優れた熱可塑性エラストマー組成物が得ら

れる。

(iv) 分子量分布 ( $M_w/M_n$ )

エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A) のGPCにより測定した分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) は、3~50、好ましくは3.3~40、さらに好ましくは3.5~30である。

【0029】この分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) が上記範囲内にあると、加工性に優れるとともに、強度特性に優れた熱可塑性エラストマー組成物が得られる。

(v) 有効網目鎖密度 ( $\nu$ ) [架橋密度の指標] エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A) 100gに対し、ジクミルパーオキサイド 0.01モルを用い、170℃で10分間プレス架橋したときの有効網目鎖密度 ( $\nu$ ) が  $1.5 \times 10^{20}$  個/cm<sup>3</sup> \*  
 $0.04 \times 10^{19} \leq \text{Log}(\tau_2/\tau_1) / \nu \leq 0.20 \times 10^{19} \dots$  [III]

で表わされる関係を満足している。

【0031】エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A) は、 $\text{Log}(\tau_2/\tau_1)$  と有効網目鎖密度 ( $\nu$ ) との比 [ $\text{Log}(\tau_2/\tau_1) / \nu$ ] が  $0.04 \times 10^{19} \sim 0.20 \times 10^{19}$ 、好ましくは  $0.042 \times 10^{19} \sim 0.19 \times 10^{19}$ 、さらに好ましくは  $0.050 \times 10^{19} \sim 0.18 \times 10^{19}$  である。

【0032】この比 [ $\text{Log}(\tau_2/\tau_1) / \nu$ ] が上記範囲内にあると、加工性に優れるとともに、強度特性および耐圧縮永久歪みに優れた架橋ゴム成形体を提供できる熱可塑性エラストマー組成物が得られる。さらに、次の特性を有していることが好ましい。

(vii) 動的粘弾性測定器より求めた分岐指数

エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A) の動的粘弾性測定器より求めた分岐指数は、5~35、好ましくは10~35、さらに好ましくは15~30、特に好ましくは20~30である。この分岐指数の値が上記範囲内にあると、動的架橋時の流動性が向上し、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A) が細かく分散するため、外観に優れた成形体を調製できる熱可塑性エラストマー組成物が得られる。

【0033】本発明で用いられるエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A) は、下記化合物 (H) および (I) を主成分として含有する触媒の存在下に、重合温度30~60℃、特に30~59℃、重合圧力4~12kgf/cm<sup>2</sup>、特に5~8kgf/cm<sup>2</sup>、非共役ポリエンとエチレンとの供給量のモル比 (非共役ポリエン/エチレン) 0.01~0.2の条件で、エチレンと、炭素原子数3~20の $\alpha$ -オレフィンと、上記一般式 [I] または [II] で表わされる末端ビニル基含有ノルボルネン化合物とをランダム共重合することにより得られる。共重合は、炭化水素媒体で行なうのが好ましい。(H) VO(OR)<sub>n</sub>X<sub>m</sub> (式

\* m<sup>3</sup>以上、好ましくは  $1.8 \times 10^{20}$  個/cm<sup>3</sup>以上、さらに好ましくは  $2.0 \times 10^{20}$  個/cm<sup>3</sup>以上である。

【0030】この有効網目鎖密度 ( $\nu$ ) が  $1.5 \times 10^{20}$  個/cm<sup>3</sup>以上であると、耐圧縮永久歪みに優れた架橋ゴム成形体を提供できる熱可塑性エラストマー組成物が得られる。

(vi)  $\text{Log}(\tau_2/\tau_1) / \nu$

エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A) は、100℃でのメルトフローカーブから求めた、ずり応力  $0.4 \times 10^6$  dyn/cm<sup>2</sup> を示すときのずり速度  $\tau_1$  とずり応力  $2.4 \times 10^6$  dyn/cm<sup>2</sup> を示すときのずり速度  $\tau_2$  との比  $\tau_2/\tau_1$  と、前記有効網目鎖密度 ( $\nu$ ) との比が、一般式 [III]

$0.04 \times 10^{19} \leq \text{Log}(\tau_2/\tau_1) / \nu \leq 0.20 \times 10^{19} \dots$  [III]

中、Rは炭化水素基であり、Xはハロゲン原子であり、nは0または1~3の整数である) で表わされる可溶性バナジウム化合物、またはVX<sub>n</sub> (Xはハロゲン原子である) で表わされるバナジウム化合物。

【0034】上記可溶性バナジウム化合物 (H) は、重合反応系の炭化水素媒体に可溶性の成分であり、具体的には、一般式 VO(OR)<sub>a</sub>X<sub>b</sub> または V(OR)<sub>c</sub>X<sub>d</sub> (式中、Rは炭化水素基であり、 $0 \leq a \leq 3$ 、 $0 \leq b \leq 3$ 、 $2 \leq a+b \leq 3$ 、 $0 \leq c \leq 4$ 、 $0 \leq d \leq 4$ 、 $3 \leq c+d \leq 4$ ) で表わされるバナジウム化合物、あるいはこれらの電子供与体付加物を代表例として挙げる事ができる。

【0035】より具体的には、VOCl<sub>3</sub>、VO(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>、VO(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Cl、VO(O-iso-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)Cl<sub>2</sub>、VO(O-n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)Cl<sub>2</sub>、VO(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>、VOBr<sub>3</sub>、VCl<sub>4</sub>、VOCl<sub>3</sub>、VO(O-n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>、VCl<sub>4</sub>・2OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>・OHなどを例示することができる。

(I) R'<sub>m</sub>AlX<sub>3-m</sub> (R'は炭化水素基であり、X'はハロゲン原子であり、mは1~3である) で表わされる有機アルミニウム化合物。

【0036】上記有機アルミニウム化合物 (I) としては、具体的には、トリエチルアルミニウム、トリブチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム；ジエチルアルミニウムエトキシド、ジブチルアルミニウムブトキシド等のジアルキルアルミニウムアルコキシド；エチルアルミニウムセスキエトキシド、ブチルアルミニウムセスキブトキシド等のアルキルアルミニウムセスキアルコキシド；R'<sub>3</sub>Al(OR')<sub>3</sub>、などによって表わされる平均組成を有する部分的にアルコキシ化されたアルキルアルミニウム；ジエチルアルミニウムクロリド、ジブチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミド等のジアルキルアルミニウムハライド；エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミ



ニウムセスキブロミド等のアルキルアルミニウムセスキハライド、エチルアルミニウムジクロリド、プロピルアルミニウムジクロリド、ブチルアルミニウムジブロミド等のアルキルアルミニウムジハライドなどの部分的にハロゲン化されたアルキルアルミニウム；ジエチルアルミニウムヒドリド、ジブチルアルミニウムヒドリド等のジアルキルアルミニウムヒドリド、エチルアルミニウムジヒドリド、プロピルアルミニウムジヒドリド等のアルキルアルミニウムジヒドリドなどの部分的に水素化されたアルキルアルミニウム；エチルアルミニウムエトキシクロリド、ブチルアルミニウムブトキシクロリド、エチルアルミニウムエトキシブロミドなどの部分的にアルコキシ化およびハロゲン化されたアルキルアルミニウムなどを挙げるができる。

【0037】本発明において、上記化合物（H）のうち、VOC<sub>1</sub>で表わされる可溶性バナジウム化合物と、上記化合物（I）のうち、A<sub>1</sub>（OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>）<sub>2</sub>C<sub>1</sub>/A<sub>2</sub>（OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>）<sub>2</sub>C<sub>1</sub>のブレンド物（ブレンド比は1/5以上）を触媒成分として使用すると、ソックスレー抽出（溶媒：沸騰キシレン、抽出時間：3時間、メッシュ：325）後の不溶解分が1%以下であるエチレン・α-オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム（A）が得られるので好ましい。

【0038】また、上記共重合の際に使用する触媒として、いわゆるメタロセン触媒たとえば特開平9-40586号公報に記載されているメタロセン触媒を用いても差し支えない。また、本発明で用いられるエチレン・α-オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム（A）は、極性モノマーたとえば不飽和カルボン酸またはその誘導体（たとえば酸無水物、エステル）でグラフト変性されていてもよい。

【0039】このような不飽和カルボン酸としては、具体的には、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、テトラヒドロフタル酸、ビシクロ（2,2,1）ヘプト-2-エン-5,6-ジカルボン酸などが挙げられる。不飽和カルボンの酸無水物としては、具体的には、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、無水テトラヒドロフタル酸、ビシクロ（2,2,1）ヘプト-2-エン-5,6-ジカルボン酸無水物などが挙げられる。これらの中でも、無水マレイン酸が好ましい。

【0040】不飽和カルボン酸エステルとしては、具体的には、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、マレイン酸ジメチル、マレイン酸モノメチル、フマル酸ジメチル、イタコン酸ジメチル、シトラコン酸ジエチル、テトラヒドロフタル酸ジメチル、ビシクロ（2,2,1）ヘプト-2-エン-5,6-ジカルボン酸ジメチルなどが挙げられる。これらの中でも、アクリル酸メチル、アクリル酸エチルが好ましい。

【0041】上記の不飽和カルボン酸等のグラフト変性

剤（グラフトモノマー）は、それぞれ単独または2種以上の組み合わせで使用されるが、何れの場合も前述したグラフト変性前のエチレン・α-オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム100g当たり、0.1モル以下のグラフト量にするのがよい。上記のようなグラフト量が上記範囲にあるエチレン・α-オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム（A）を用いると、耐油性、耐寒性に優れた架橋ゴム成形体を提供し得る、流動性（成形加工性）に優れた熱可塑性エラストマー組成物が得られる。

【0042】グラフト変性したエチレン・α-オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム（A）は、前述した未変性のエチレン・α-オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴムと不飽和カルボン酸またはその誘導体とを、ラジカル開始剤の存在下に反応させることにより得ることができる。このグラフト反応は溶液に行なうこともできるし、熔融状態で行なってもよい。熔融状態でグラフト反応を行なう場合には、押出機の中で連続的に行なうことが最も効率的であり、好ましい。

【0043】グラフト反応に使用されるラジカル開始剤としては、具体的には、ジクミルパーオキサイド、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド、ジ-*t*-ブチルパーオキシ-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、*t*-ブチルクミルパーオキサイド、ジ-*t*-アミルパーオキサイド、*t*-ブチルヒドロパーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ジ（*t*-ブチルパーオキシ）ヘキシン-3,2,5-ジメチル-2,5-ジ（ベンゾイルパーオキシ）ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ（*t*-ブチルパーオキシ）ヘキサン、α,α'-ビス（*t*-ブチルパーオキシ-*m*-イソプロピル）ベンゼン等のジアルキルパーオキサイド類；*t*-ブチルパーオキシアセテート、*t*-ブチルパーオキシイソブチレート、*t*-ブチルパーオキシビバレート、*t*-ブチルパーオキシマレイン酸、*t*-ブチルパーオキシネオデカノエート、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、ジ-*t*-ブチルパーオキシフタレート等のパーオキシエステル類；ジシクロヘキサノンパーオキサイド等のケトンパーオキサイド類；およびこれらの混合物などが挙げられる。中でも半減期1分を与える温度が130~200℃の範囲にある有機過酸化物が好ましく、特に、ジクミルパーオキサイド、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド、ジ-*t*-ブチルパーオキシ-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、*t*-ブチルクミルパーオキサイド、ジ-*t*-アミルパーオキサイド、*t*-ブチルヒドロパーオキサイドなどの有機過酸化物が好ましい。

【0044】また、不飽和カルボン酸またはその誘導体（たとえば酸無水物、エステル）以外の極性モノマーとしては、水酸基含有エチレン性不飽和化合物、アミノ基含有エチレン性不飽和化合物、エポキシ基含有エチレン性不飽和化合物、芳香族ビニル化合物、ビニルエステル化合物、塩化ビニルなどが挙げられる。本発明においては、エチレン・α-オレフィン・非共役ポリエンランダム

ム共重合体ゴム(A)として、予め後述の軟化剤を配合した油展エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)を用いることができる。

【0045】上記のようなエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)は、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)とポリオレフィン系樹脂(B)との合計量100重量部に対して、40~95重量部、好ましくは50~90重量部、さらに好ましくは60~80重量部の割合で用いられる。ただし、成分(A)が油展ゴムである場合、油展した軟化剤の量は除くものとする。ヒドロシリル化反応性に優れ、動的架橋速度の速いエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)を上記割合で用いると、簡便な工程でオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物を高速で生産することができる。

#### 【0046】ポリオレフィン樹脂(B)

本発明で好ましく用いられるポリオレフィン樹脂(B)は、沸騰ヘプタン不溶部のアイソタクチック・ペンタッド分率が0.955以上で、かつ、沸騰ヘプタン可溶部の含有量が9重量%以下であるポリプロピレン系樹脂であり、プロピレン単独重合体、またはプロピレンと少量のエチレンもしくは炭素原子数4~10の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体好ましい。

【0047】このような炭素原子数4~10の $\alpha$ -オレフィンとしては、具体的には、1-ブテン、1-ペンテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、1-デセン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセンなどが挙げられる。中でも、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン、4-メチル-1-ペンテンが好ましい。本発明において、ポリプロピレン系樹脂の沸騰ヘプタン不溶部のアイソタクチック・ペンタッド分率が0.955未満であるか、あるいは沸騰ヘプタン不溶部のアイソタクチック・ペンタッド分率が0.955以上でも沸騰ヘプタン可溶部の含有量が9重量%を超えるポリプロピレン系樹脂では、高強度の成形体を提供できる熱可塑性エラストマー組成物は得られない。

【0048】ポリプロピレン系樹脂は、沸騰ヘプタン不溶部のアイソタクチック・ペンタッド分率および沸騰ヘプタン可溶部の含有量で特定されるが、これらは次のようにして測定される。すなわち、ポリプロピレン系樹脂5gを沸騰キシレン500mlに完全に溶解させた後、20℃に降温し4時間放置する。その後、濾別し20℃キシレン可溶部と不溶部に分離する。次いで、20℃キシレン不溶部をさらに沸騰n-ヘプタンで8時間ソックスレー抽出して抽出残渣と抽出物に分離する。この抽出残渣をポリプロピレン系樹脂の「沸騰ヘプタン不溶部」とする。また、本明細書におけるポリプロピレン系樹脂の「沸騰ヘプタン可溶部」とは、20℃キシレン可溶部と先の沸騰n-ヘプタン抽出物とを足し合わせたもので

ある。この沸騰ヘプタン可溶部の重量と、測定に供した全ポリプロピレン系樹脂重量から、沸騰ヘプタン可溶部の重量百分率を算出する。

【0049】アイソタクチック・ペンタッド分率とは、A ZambelliらによってMacromolecules 6, 925 (1973)に発表されている方法、すなわち $^{13}\text{C}$ -NMRを使用して測定されるポリプロピレン系樹脂分子鎖中のペンタッド単位でのアイソタクチック分率である。換言すれば、アイソタクチック・ペンタッド分率は、プロピレンモノマー単位が5個連続してメソ結合した連鎖の中心にあるプロピレンモノマー単位の分率である。ただし、ピークの帰属に関しては、Macromolecules 8, 678 (1975)にMacromolecules 6, 925 (1973)の訂正版が記載されているのでこれに基づいて行なうものとする。

【0050】具体的には、 $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルのメチル炭素領域の全吸収ピーク中のmmmmピークの面積分率としてアイソタクチック・ペンタッド分率を測定する。この方法により英国 NATIONAL PHYSICAL LABORATORYのNPL標準物質CRM No. M19-14 Polypropylene PP/MWD/2のアイソタクチック・ペンタッド分率を測定したところ0.944であった。

【0051】本発明で好ましく用いられる上記ポリプロピレン系樹脂は、たとえば特開昭53-33289号公報に記載の方法により調製することができる。また、重合時にルイス塩基を使用することもできる。ルイス塩基を使用すると、一般に沸騰ヘプタン可溶部の含有量は減少するが、沸騰ヘプタン不溶部のアイソタクチック・ペンタッド分率は変化しない。

【0052】上記のようなポリプロピレン系樹脂のメルトフローレート(MFR; ASTM D 1238, 230℃, 2.16kg荷重)は、好ましくは0.1~10g/10分、より好ましくは0.5~5g/10分である。メルトフローレートが上記範囲内にあるポリプロピレン系樹脂を用いると、加工性(成形性)が良好な熱可塑性エラストマー組成物が得られ、しかも、機械的強度特性、耐油性等の物性に優れた成形体を得ることができる。

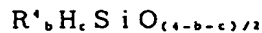
【0053】上記のようなポリプロピレン系樹脂等のポリオレフィン系樹脂(B)は、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)とポリオレフィン系樹脂(B)との合計量100重量部に対して、5~60重量部、好ましくは10~50重量部、さらに好ましくは20~40重量部の割合で用いられる。ポリオレフィン系樹脂(B)を上記割合で用いると、流動性が良好で成形性に優れた熱可塑性エラストマー組成物が得られ、この組成物から、機械的強度特性、耐油性および柔軟性に優れるとともに外観に優れた成形体を得ることができる。

#### 【0054】SiH基含有化合物(C)

本発明で用いられるSiH基含有化合物(C)は、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合

体ゴム(A)と反応し、架橋剤、ヒドロシリル化反応剤として作用する。このSiH基含有化合物(C)は、その分子構造に特に制限はなく、従来製造されている例えば線状、環状、分岐状構造あるいは三次元網目状構造の樹脂状物などでも使用可能であるが、1分子中に少なくとも2個、好ましくは3個以上のケイ素原子に直結した水素原子、すなわちSiH基を含んでいることが必要である。

【0055】このようなSiH基含有化合物(C)としては、通常、下記的一般組成式

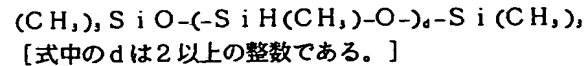


で表わされる化合物を使用することができる。上記一般組成式において、R<sup>1</sup>は、脂肪族不飽和結合を除く、炭素原子数1~10、特に炭素原子数1~8の置換または非置換の1価炭化水素基であり、このような1価炭化水素基としては、前記R<sup>1</sup>に例示したアルキル基の他に、フェニル基、ハロゲン置換のアルキル基たとえばトリフロロプロピル基を例示することができる。中でも、メチル基、エチル基、プロピル基、フェニル基、トリフロロプロピル基が好ましく、特にメチル基、フェニル基が好ましい。

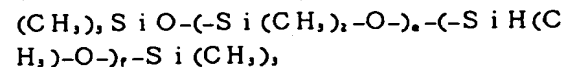
【0056】また、bは、0 ≤ b < 3、好ましくは0、6 < b < 2、特に好ましくは1、5 ≤ b ≤ 2であり、cは、0 < c ≤ 3、好ましくは0、002 ≤ c < 2、特に好ましくは0、01 ≤ c ≤ 1であり、かつ、b + cは、0 < b + c ≤ 3、好ましくは1、5 < b + c ≤ 2、7である。このSiH基含有化合物(C)は、1分子中のケイ素原子数が好ましくは2~1000個、特に好ましくは2~300個、最も好ましくは4~200個のオルガノヒドロジェンポリシロキサンであり、具体的に、1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン、1,3,5,7-テトラメチルテトラシクロシロキサン、1,3,5,7,8-ペンタメチルペンタシクロシロキサン等のシロキサンオリゴマー；分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルヒドロジェンポリシロキサン、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルヒドロジェンシロキサン共重合体、分子鎖両末端シラノール基封鎖メチルヒドロジェンポリシロキサン、分子鎖両末端シラノール基封鎖ジメチルシロキサン・メチルヒドロジェンシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルヒドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端ジメチルヒドロジェンポリシロキサン、分子鎖両末端ジメチルヒドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルヒドロジェンシロキサン共重合体、R<sup>1</sup><sub>n</sub>(H)SiO<sub>1/2</sub>単位とSiO<sub>1/2</sub>単位とからなり、任意にR<sup>1</sup><sub>n</sub>SiO<sub>1/2</sub>単位、R<sup>1</sup><sub>n</sub>SiO<sub>1/2</sub>単位、R<sup>1</sup>(H)SiO<sub>1/2</sub>単位、(H)SiO<sub>1/2</sub>またはR<sup>1</sup>SiO<sub>1/2</sub>単位を含み得るシリコーンレジンなどを挙げることができる。

【0057】分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メ

チルヒドロジェンポリシロキサンとしては、たとえば下式で示される化合物、さらには下式においてメチル基の一部または全部をエチル基、プロピル基、フェニル基、トリフロロプロピル基等で置換した化合物などが挙げられる。

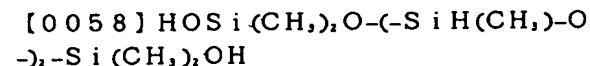


分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルヒドロジェンシロキサン共重合体としては、下式で示される化合物、さらには下式においてメチル基の一部または全部をエチル基、プロピル基、フェニル基、トリフロロプロピル基等で置換した化合物などが挙げられる。

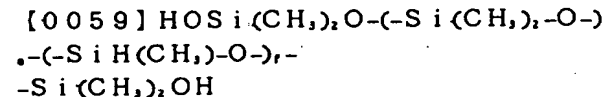


〔式中のeは1以上の整数であり、fは2以上の整数である。〕

分子鎖両末端シラノール基封鎖メチルヒドロジェンポリシロキサンとしては、たとえば下式で示される化合物、さらには下式においてメチル基の一部または全部をエチル基、プロピル基、フェニル基、トリフロロプロピル基等で置換した化合物などが挙げられる。

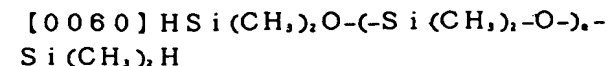


分子鎖両末端シラノール基封鎖ジメチルシロキサン・メチルヒドロジェンシロキサン共重合体としては、たとえば下式で示される化合物、さらには下式においてメチル基の一部または全部をエチル基、プロピル基、フェニル基、トリフロロプロピル基等で置換した化合物などが挙げられる。



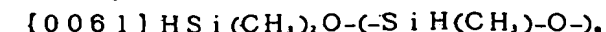
〔式中のeは1以上の整数であり、fは2以上の整数である。〕

分子鎖両末端ジメチルヒドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサンとしては、たとえば下式で示される化合物、さらには下式においてメチル基の一部または全部をエチル基、プロピル基、フェニル基、トリフロロプロピル基等で置換した化合物などが挙げられる。



〔式中のeは1以上の整数である。〕

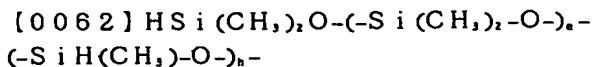
分子鎖両末端ジメチルヒドロジェンシロキシ基封鎖メチルヒドロジェンポリシロキサンとしては、たとえば下式で示される化合物、さらには下式においてメチル基の一部または全部をエチル基、プロピル基、フェニル基、トリフロロプロピル基等で置換した化合物などが挙げられる。





[式中のeは1以上の整数である。]

分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン共重合体としては、たとえば下式で示される化合物、さらには下式においてメチル基の一部または全部をエチル基、プロピル基、フェニル基、トリフロロプロピル基等で置換した化合物などが挙げられる。



[式中のeおよびhは、それぞれ1以上の整数である。]

このような化合物は、公知の方法により製造することができ、たとえばオクタメチルシクロテトラシロキサンおよび/またはテトラメチルシクロテトラシロキサンと、末端基となり得るヘキサメチルジシロキサンあるいは1,3-ジハイドロ-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサンなどの、トリオルガノシリル基あるいはジオルガノハイドロジェンシロキシ基を含む化合物とを、硫酸、トリフルオロメタンスルホン酸、メタンスルホン酸等の触媒の存在下に、 $-10^\circ\text{C} \sim +40^\circ\text{C}$ 程度の温度で平衡化させることによって容易に得ることができる。

[0063] SiH基含有化合物(C)は、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)100重量部に対して、0.01~100重量部、好ましくは0.01~50重量部、より好ましくは0.05~25重量部、さらに好ましくは0.05~15重量部、さらに好ましくは0.05~5重量部、特に好ましくは0.1~5重量部、最も好ましくは0.2~5重量部の割合で用いられる。SiH基含有化合物(C)を上記範囲内の割合で用いると、耐圧縮永久歪みに優れるとともに、動的架橋中に例えばポリプロピレン樹脂をデグラさせないので、強度特性、押出時の耐ダイス汚れ性(ダイスへの汚れ堆積物)に優れた成形体を形成できる熱可塑性エラストマー組成物が得られる。100重量部を超える割合でSiH基含有化合物(C)を用いると、コスト的に不利になるので好ましくない。

[0064] また、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)の架橋に関与する脂肪族不飽和基に対するSiH基の割合(SiH基/脂肪族不飽和基)は、0.02~20、さらには0.05~10、特に0.07~5であることが好ましい。

#### 触媒(D)

本発明で任意成分として用いられる触媒(D)は、付加反応触媒であり、上記エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)成分のアルケニル基と、SiH基含有化合物(C)のSiH基との付加反応(アルケンのヒドロシリル化反応)を促進するものであれば特に制限はなく、たとえば白金系触媒、パラジ

ウム系触媒、ロジウム系触媒等の白金族元素よりなる付加反応触媒(周期律表8族金属、8族金属錯体、8族金属化合物等の8族金属系触媒)を挙げることができ、中でも、白金系触媒が好ましい。

[0065] 白金系触媒は、通常、付加硬化型の硬化に使用される公知のものでよく、たとえば米国特許第2,970,150号明細書に記載の微粉末金属白金触媒、米国特許第2,823,218号明細書に記載の塩化白金酸触媒、米国特許第3,159,601号公報明細書および米国特許第159,662号明細書に記載の白金と炭化水素との錯化合物、米国特許第3,516,946号明細書に記載の塩化白金酸とオレフィンとの錯化合物、米国特許第3,775,452号明細書および米国特許第3,814,780号明細書に記載の白金とビニルシロキサンとの錯化合物などが挙げられる。より具体的には、白金の単体(白金黒)、塩化白金酸、白金-オレフィン錯体、白金-アルコール錯体、あるいはアルミナ、シリカ等の担体に白金を担持させたものなどが挙げられる。

[0066] 上記パラジウム系触媒は、パラジウム、パラジウム化合物、塩化パラジウム酸等からなり、また、上記ロジウム系触媒は、ロジウム、ロジウム化合物、塩化ロジウム酸等からなる。上記以外の触媒(D)としては、ルイス酸、コバルトカルボニルなどが挙げられる。

[0067] 触媒(D)は、Pt金属として、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)に対して、0.1~100,000重量ppm、通常0.1~10,000重量ppm、好ましくは0.2~1,000重量ppm、より好ましくは0.5~500重量ppm、さらに好ましくは0.1~100重量ppm、特に好ましくは1~30ppmの割合で用いられる。

[0068] 上記範囲内の割合で触媒(D)を用いると、動的架橋密度が適度で強度特性および耐圧縮永久歪みに優れる架橋ゴム成形体を形成できる熱可塑性エラストマー組成物が得られる。100,000重量ppmを超える割合で触媒(D)を用いると、コスト的に不利になるので好ましくない。

#### 反応抑制剤(E)

本発明で触媒(D)とともに任意成分として用いられる反応抑制剤(E)としては、ベンゾトリアゾール、エチニル基含有アルコール(たとえばエチニルシクロヘキサノール等)、アクリロニトリル、アミド化合物(たとえばN,N-ジアリルアセトアミド、N,N-ジアリルベンズアミド、N,N,N',N'-テトラアリル-o-フタル酸ジアミド、N,N,N',N'-テトラアリル-m-フタル酸ジアミド、N,N,N',N'-テトラアリル-p-フタル酸ジアミド等)、イオウ、リン、窒素、アミン化合物、イオウ化合物、リン化合物、スズ、スズ化合物、テトラメチルテトラビニルシクロテトラシロキサン、ビニルメチルポリシロキサン、ビ

ニルフェニルポリシロキサン、ハイドロパーオキサイド等の有機過氧化物などが挙げられる。

【0069】反応抑制剤(E)は、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)100重量部に対して、0~50重量部、通常0.0001~25重量部、好ましくは0.001~15重量部、より好ましくは0.001~10重量部、さらに好ましくは0.01~5重量部、特に好ましくは0.05~1重量部の割合で用いられる。

【0070】50重量部以下の割合で反応抑制剤(E)を用いると、動的架橋速度を制御することができるため、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)とポリオレフィン樹脂(B)の構造制御が容易となり、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)を細かく分散させた外観に優れる成形体を調製できる熱可塑性エラストマー組成物が得られる。50重量部を超える割合で反応抑制剤(E)を用いると、コスト的に不利になるので好ましくない。

#### 【0071】その他の成分

本発明に係るオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物中に、意図する架橋物の用途等に応じて、従来公知のゴム補強剤、無機充填剤、軟化剤、老化防止剤、耐候安定剤、フェノール系等の酸化防止剤、加工助剤、発泡剤、発泡助剤、着色剤、分散剤、難燃剤、帯電防止剤、滑剤などの添加剤を、本発明の目的を損なわない範囲で配合することができる。

【0072】上記ゴム補強剤は、架橋ゴムの引張強度、引き裂き強度、耐摩耗性などの機械的性質を高める効果がある。このようなゴム補強剤としては、具体的には、SRF、GPF、FEF、HAF、ISAF、SAF、FT、MT等のカーボンブラック、シランカップリング剤などにより表面処理が施されているこれらのカーボンブラック、微粉ケイ酸、シリカなどが挙げられる。

【0073】シリカ的具体例としては、煙霧質シリカ、沈降性シリカなどが挙げられる。これらのシリカは、ヘキサメチルジシラザン、クロロシラン、アルコキシシラン等の反応性シランあるいは低分子量のシロキサン等で表面処理されていてもよい。また、これらシリカの比表面積(BED法)は、好ましくは50m<sup>2</sup>/g以上、より好ましくは100~400m<sup>2</sup>/gである。

【0074】これらのゴム補強剤の種類および配合量は、その用途により適宜選択できるが、ゴム補強剤の配合量は通常、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)100重量部に対して、最大300重量部、好ましくは最大200重量部である。上記無機充填剤としては、具体的には、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、タルク、クレーなどが挙げられる。

【0075】これらの無機充填剤の種類および配合量

は、その用途により適宜選択できるが、無機充填剤の配合量は通常、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)100重量部に対して、最大300重量部、好ましくは最大200重量部である。上記軟化剤としては、通常ゴムに使用される軟化剤を用いることができる。

【0076】具体的には、プロセスオイル、潤滑油、パラフィン、流動パラフィン、石油アスファルト、ワセリン等の石油系軟化剤；コールタール、コールタールピッチ等のコールタール系軟化剤；ヒマシ油、アマニ油、ナタネ油、ヤシ油等の脂肪油系軟化剤；トール油；サブ；蜜ろう、カルナウバろう、ラノリン等のロウ類；リシノール酸、バルミチン酸、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸カルシウム、ラウリン酸亜鉛等の脂肪酸および脂肪酸塩；石油樹脂、アタクチックポリプロピレン、クマロンインデン樹脂等の合成高分子物質を挙げることができる。中でも石油系軟化剤が好ましく用いられ、特にプロセスオイルが好ましく用いられる。

【0077】これらの軟化剤の配合量は、架橋物の用途により適宜選択される。上記老化防止剤としては、たとえばアミン系、ヒンダードフェノール系、またはイオウ系老化防止剤などが挙げられるが、これらの老化防止剤は、上述したように、本発明の目的を損なわない範囲で用いられる。本発明で用いられるアミン系老化防止剤としては、ジフェニルアミン類、フェニレンジアミン類などが挙げられる。

【0078】ジフェニルアミン類としては、具体的には、p-(p-トルエン・スルホニルアミド)-ジフェニルアミン、4,4'-( $\alpha$ , $\alpha$ -ジメチルベンジル)ジフェニルアミン、4,4'-ジオクチル・ジフェニルアミン、ジフェニルアミンとアセトンとの高温反応生成物、ジフェニルアミンとアセトンとの低温反応生成物、ジフェニルアミンとアニリンとアセトンとの低温反応物、ジフェニルアミンとジイソブチレンとの反応生成物、オクチル化ジフェニルアミン、ジオクチル化ジフェニルアミン、p,p'-ジオクチル・ジフェニルアミン、アルキル化ジフェニルアミンなどが挙げられる。

【0079】フェニレンジアミン類としては、具体的には、N,N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン、n-イソプロピル-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン、N,N'-ジ-2-ナフチル-p-フェニレンジアミン、N-シクロヘキシル-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン、N-フェニル-N'-(3-メタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル)-p-フェニレンジアミン、N,N'-ビス(1-メチルヘプチル)-p-フェニレンジアミン、N,N'-ビス(1,4-ジメチルベンチル)-p-フェニレンジアミン、N,N'-ビス(1-エチル-3-メチルベンチル)-p-フェニレンジアミン、N-(1,3-ジメチルブチル)-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン、フェニルヘキシル-p-フェニレンジアミン、フェニルオクチル-p-フェニレンジアミン等のp-

フェニレンジアミン類などが挙げられる。

【0080】これらの中でも、特に4,4'- ( $\alpha, \alpha$ -ジメチルベンジル) ジフェニルアミン、N,N'- ジ-2- ナフチル-p-フェニレンジアミンが好ましい。これらの化合物は、単独で、あるいは2種以上組み合わせて用いることができる。本発明で用いられるヒンダードフェノール系老化防止剤としては、具体的には (1) 1,1,3-トリス-(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-*tert*-ブチルフェニル) ブタン、(2) 4,4'-ブチリデンビス-(3-メチル-6-*tert*-ブチルフェノール)、(3) 2,2-チオビス(4-メチル-6-*tert*-ブチルフェノール)、(4) 7-オクタデシル-3-(4'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-*tert*-ブチルフェニル) プロピオネート、(5) テトラキス-[メチレン-3-(3',5'-ジ-*tert*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] メタン、(6) ペンタエリスリトール-テトラキス[3-(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、(7) トリエチレングリコール-ビス[3-(3-*tert*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、(8) 1,6-ヘキサンジオール-ビス[3-(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、(9) 2,4-ビス(*n*-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-*tert*-ブチルアニリノ)-1,3,5-トリアジン、(10) トリス-(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-イソシアヌレート、(11) 2,2-チオ-ジエチレンビス[3-(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、(12) N,N'-ヘキサメチレンビス(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシ)-ヒドロキシナアミド、(13) 2,4-ビス[(オクチルチオ)メチル]- $\alpha$ -クレゾール、(14) 3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル-ホスホネート-ジエチルエステル、(15) テトラキス[メチレン(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシヒドロキシナメイト)]メタン、(16) オクタデシル-3-(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオン酸エステル、(17) 3,9-ビス[2-{3-(3-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) プロピオニルオキシ}-1,1-ジメチルエチル]-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5,5]ウンデカンなどを挙げることができる。中でも、特に(5)、(17)のフェノール化合物が好ましい。

【0081】本発明で用いられるイオウ系老化防止剤としては、通常ゴムに使用されるイオウ系老化防止剤が用いられる。具体的には、2-メルカプトベンゾイミダゾール、2-メルカプトベンゾイミダゾールの亜鉛塩、2-メルカプトメチルベンゾイミダゾール、2-メルカプトメチルベンゾイミダゾールの亜鉛塩、2-メルカプトメチルイミダゾールの亜鉛塩等のイミダゾール系老化防止剤；ジミリスチルチオジプロピオネート、ジラウリルチオジプロピオネート、ジステアリルチオジプロピオネート、ジトリデシルチオジプロピオネート、ペンタエリスリトール-テトラキス-( $\beta$ -ラウリル-チオプロピオネート)

等の脂肪族チオエーテル系老化防止剤などを挙げることができる。これらの中でも、特に2-メルカプトベンゾイミダゾール、2-メルカプトベンゾイミダゾールの亜鉛塩、2-メルカプトメチルベンゾイミダゾール、2-メルカプトメチルベンゾイミダゾールの亜鉛塩、ペンタエリスリトール-テトラキス-( $\beta$ -ラウリル-チオプロピオネート)が好ましい。

【0082】上記の加工助剤としては、通常のゴムの加工に使用される化合物を使用することができる。具体的には、リシノール酸、ステアリン酸、パルチミン酸、ラウリン酸等の高級脂肪酸；ステアリン酸バリウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム等の高級脂肪酸の塩；リシノール酸、ステアリン酸、パルチミン酸、ラウリン酸等の高級脂肪酸のエステル類などが挙げられる。

【0083】このような加工助剤は、通常、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)100重量部に対して、10重量部以下、好ましくは5重量部以下の割合で用いられるが、要求される物性値に応じて適宜最適量を決定することが望ましい。

#### オレフィン系熱可塑性エラストマー組成物

本発明に係るオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物は、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)40~95重量部と、ポリオレフィン樹脂(B)5~60重量部〔成分(A)と成分(B)との合計量は100重量部とする〕と、必要に応じて上述した添加剤とを、SiH基含有化合物(C)、および必要に応じて触媒(D)、反応抑制剤(E)の存在下に、動的に熱処理することにより得られる。

【0084】上記の「動的に熱処理する」とは、上記のような各成分を熔融状態で混練することをいう。混練装置としては、従来公知の混練装置、たとえば開放型のミキシングロール(ロールミル)、非開放型(密閉式)のバンバリーミキサー、ブラベンダーミキサー、押出機、ニーダー、連続ミキサーなどが用いられる。これらの中では、非開放型の混練装置が好ましく、さらには2軸押出機がより好ましい。また、混練は、窒素ガス、炭酸ガスなどの不活性ガスの雰囲気で行なうことが好ましい。

【0085】本発明に係るオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物は、たとえば予め軟化剤を配合した油展エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)およびポリオレフィン樹脂(B)を、ヒドロシリル化反応剤であるSiH基含有化合物(C)および必要に応じて触媒(D)、反応抑制剤(E)とともに、加熱された密閉式混練装置に装入し、これらの成分を熔融状態で混練することにより得られる。このとき、触媒(D)を最後に装入すると、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)が細かく分散するので好ましい。

【0086】また、SiH基含有化合物(C)、触媒(D)、反応抑制剤(E)、前記したゴム補強剤、無機充填剤、老化防止剤のような添加剤は、オイル状スラリーとして、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)とポリオレフィン樹脂(B)との混合物に、添加してもよい。また、ブレンド作業を容易にするために、添加剤をポリオレフィン樹脂(B)に配合して製造したマスターバッチを用いることもできる。この場合、SiH基含有化合物(C)と触媒(D)は、なるべく一緒にならないように分けて用いた方が、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)が細かく分散するので好ましい。

【0087】上記混練は、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)とポリオレフィン樹脂(B)との混合物が流動する温度で行なわれ、混練温度は、通常140~300℃、好ましくは160~250℃であり、混練時間は、0.5~20分間、好ましくは1~10分間である。また、加えられる剪断力は、剪断速度で通常、 $10 \sim 10^4 \text{ sec}^{-1}$ 、好ましくは $10^3 \sim 10^4 \text{ sec}^{-1}$ の範囲内で決定される。

【0088】上記のようにしてエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)が部分的に、または完全に架橋された熱可塑性エラストマー組成物を得ることができる。本発明に係るオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物としては、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)が完全に架橋されていることが好ましい。

【0089】ここに、「部分的に架橋された」とは、下記の方法で測定したゲル含量(シクロヘキサン不溶解分)がたとえば10%以上、特に20~95%である場合をいい、ゲル含量が30~95%であることが好ましい。また、「完全に架橋された」とは、下記の方法で測定したゲル含量(シクロヘキサン不溶解分)が100%以下で95%を超える場合をいい、ゲル含量が100%以下で97%を超えていることが好ましい。上記範囲にあるオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物は、成形時の流動性が良好であり、機械強度特性、耐油性、耐熱性および耐熱老化性に優れたオレフィン系熱可塑性エラストマー成形体を提供することができる。

【0090】[ゲル含量(シクロヘキサン不溶解分)の測定法] 熱可塑性エラストマー組成物の試料を約100mg秤量して0.5mm×0.5mm×0.5mmの細片に裁断し、次いで、得られた細片を、密閉容器中にて30mlのシクロヘキサンに、23℃で48時間浸漬する。次に、この試料を濾紙上に取り出し、室温にて72時間以上恒量になるまで乾燥する。

【0091】この乾燥残渣の重量からポリマー成分以外のシクロヘキサン不溶性成分(繊維状フィラー、充填剤、顔料等)の重量を減じた値を、「補正された最終重

量(Y)」とする。一方、試料の重量からポリマー成分以外のシクロヘキサン可溶性成分(たとえば軟化剤)の重量およびポリマー成分以外のシクロヘキサン不溶性成分(繊維状フィラー、充填剤、顔料等)の重量を減じた値を、「補正された初期重量(X)」とする。

【0092】ここに、ゲル含量(シクロヘキサン不溶解分)は、次式により求められる。

$$\text{ゲル含量}[\text{重量}\%] = \frac{[\text{補正された最終重量}(Y)]}{[\text{補正された初期重量}(X)]} \times 100$$

#### 10 成形体

本発明に係る成形体は、上記のような本発明に係るオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物からなる成形体である。

【0093】本発明に係る成形体は、本発明に係るオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物をたとえば押出成形、射出成形、圧縮成形などの従来のプラスチック成形法によって調製することができる。また、このような成形法によって生じた屑やバリを回収して再利用することもできる。

#### 20 【0094】

【発明の効果】本発明によれば、動的架橋速度が速く、しかも、耐圧縮永久歪み性、耐熱老化性および耐油性に優れた成形体を調製することができるオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物、およびその成形体を提供することができる。本発明に係るオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物およびその組成物からなる成形体は、たとえばバンパー部品、ボディパネル、サイドシールド、グラスランチャンネル、インストルメントパネル表皮、ドア表皮、天井表皮、ウェザーストリップ材、ホース、ステアリングホイール等の自動車部品；電線被覆、コネクタ、キャッププラグ等の電気部品；靴底、サンダル等の履物；水泳用フィン、水中眼鏡、ゴルフクラブグリップ、野球バットグリップ等のレジャー用品、ガスケツト、防水布、ベルト、ガーデンホース；土木・建築用各種ガスケツトおよびシートなどの用途に好適に用いられる。特に自動車のバンパー製品のような大型肉厚製品の用途に適している。

#### 【0095】

【実施例】以下、本発明を実施例により説明するが、本発明は、これら実施例により何ら限定されるものではない。なお実施例、比較例で用いた共重合体ゴムの組成、ヨウ素価、極限粘度 $[\eta]$ 、分子量分布(Mw/Mn)、 $\gamma_2/\gamma_1$ 、有効網目鎖密度( $\nu$ )、 $\gamma_2/\gamma_1$ と有効網目鎖密度(架橋密度の指標)との関係は、次のような方法で測定ないし求めた。

#### (1) 共重合体ゴムの組成

共重合体ゴムの組成は、 $^{13}\text{C}$ -NMR法で測定した。

#### (2) 共重合体ゴムのヨウ素価

共重合体ゴムのヨウ素価は、滴定法により求めた。

#### 50 (3) 極限粘度 $[\eta]$

共重合体ゴムの極限粘度 $[\eta]$ は、135℃デカリン中で測定した。

#### (4) 分子量分布 (Mw/Mn)

共重合体ゴムの分子量分布は、GPCにより求めた重量平均分子量 (Mw) と数平均分子量 (Mn) との比 (Mw/Mn) で表わした。GPCには、カラムに東ソー(株)製のGMH-HT、GMH-HTLを用い、溶媒にはオルソジクロロベンゼンを用いた。

#### (5) $\tau_2/\tau_1$

共重合体ゴムの100℃でのメルトフローカーブを求め、ずり応力 $0.4 \times 10^6 \text{ dyn/cm}^2$ を示すときのずり速度 $\tau_1$ とずり応力 $2.4 \times 10^6 \text{ dyn/cm}^2$ を示すときのずり速度 $\tau_2$ との比 $(\tau_2/\tau_1)$ を求めた。

[0096] L/D=60mm/3mm

#### (6) 有効網目鎖密度 ( $\nu$ )

JIS K 6258 (1993年)に従い、トルエンに37℃×72時間浸漬させ、Flory-Rehnerの式より有効網目鎖密度を算出した。

[0097]

[数1]

$$\nu (\text{個/cm}^3) = \frac{\nu_s + \ln(1 - \nu_s) + \mu \nu_s}{-V_s(\nu_s^{1/3} - \nu_s/2)}$$

[0098]  $\nu_s$  : 膨潤した架橋ゴム中における膨潤した純ゴムの容積 (純ゴム容積+吸収した溶剤の容積) に対する純ゴムの容積分率

$\mu$  : ゴム-溶剤間の相互作用定数=0.49

$V_s$  : 溶剤の分子容

$\nu (\text{個/cm}^3)$  : 有効網目鎖密度。純ゴム1cm<sup>3</sup>中の有効網目鎖の数。

[0099] サンプルの作製: 共重合体ゴム100gに対し、ジクミルパーオキサイド0.01モルを添加し、混練温度50℃で8インチロールオープンロールを用いて、日本ゴム協会標準規格 (SRIS) に記載の方法により混練を行ない、得られた混練物を170℃で10分間プレス架橋してサンプルを作製した。

(7)  $\tau_2/\tau_1$ と有効網目鎖密度 (架橋密度の指標) との関係

$\text{Log}(\tau_2/\tau_1)/\nu$ を計算により求めた。

#### (8) 分岐指数

長鎖分岐を有しないEPR (分子量の異なる4サンプル) について動的粘弾性試験機を用いて複素粘性率 $\eta^*$ の周波数分散を測定した。

[0100] 0.01rad/secと8rad/secのときの複素粘性率 $\eta^*$ を求め、複素粘性率 $\eta_{11}^*$  (0.01rad/sec) を縦軸に、複素粘性率 $\eta_{11}^*$  (8rad/sec) を横軸にプロットし、基準ラインを作成し、そのラインの延長線上にある $\eta_{11}^* = 1 \times$

10<sup>3</sup>/Pa·sのときの $\eta_{11}^*$ を測定した。次に、対象サンプルについても同様に、0.01rad/secと8rad/secのときの複素粘性率 $\eta^*$ を求め、複素粘性率 $\eta_{11}^*$  (0.01rad/sec) を縦軸に、複素粘性率 $\eta_{11}^*$  (8rad/sec) を横軸にプロットする。このプロットは基準ラインよりも大きな値となり、長鎖分岐が多いほど基準ラインよりも大きく離れていく。

[0101] 次に、このプロットの上を通るように基準ラインを平行移動させ、複素粘性率 $\eta_2^* = 1 \times 10^3/\text{Pa} \cdot \text{s}$ との交点 $\eta_{11}^*$ を測定した。上記のようにして測定した $\eta_{11}^*$ および $\eta_{11}^*$ の値を下式に適用し、分岐指数を算出した。

$$\text{分岐指数} = (\log \eta_{11}^* - \log \eta_{11}^*) \times 10$$

上記測定条件は、次の通りである。

・基準サンプル: 4種類のEPR

三井化学(株)製、タフマーP-0280、P-0480、P-0680、P-0880 (商品名)

・動的粘弾性試験機 (RDS): Rheometric s社

・サンプル: 2mmシートを直径25mmの円状に打ち抜いて使用。

・温度: 190℃

・歪み率: 1%

・周波数依存: 0.001~500rad/sec

また、実施例等で得られた熱可塑性エラストマー組成物における架橋速度、およびその組成物からなる成形体における引張試験、圧縮永久歪み試験、耐熱老化試験および耐油性試験は、下記の方法に従って行なった。

#### 30 (1) 架橋速度

東洋精機(株)製ラボプラストミル™ (容量100cc)を用いて、動的架橋速度を求めた。

[0102] 動的架橋速度は、触媒以外の熱可塑性エラストマー組成物の諸成分を混練した後、トルクが下がりはじめて30秒後に触媒を投入し、触媒投入後のトルクがピークに達するまでの時間を測定した。なお、ラボプラストミル™における混練温度は200℃であり、回転数は100rpmである。

#### (2) 引張試験

40 JIS K6251に従って、測定温度23℃、引張速度200mm/分の条件で引張試験を行ない、架橋シートの破断時の強度T<sub>b</sub>と伸びE<sub>b</sub>を測定した。

#### (3) 圧縮永久歪み試験

JIS K6250に従い、作製した架橋シートを積層し、JIS K6262に準拠して圧縮永久歪み試験を行なった。この試験条件は70℃×22hrsである。

#### (4) 耐熱老化性試験

JIS K6257に従って、耐熱老化性試験を行なった。すなわち、架橋シートを150℃のオープン中に168時間入れて老化させた後、測定温度23℃、引張速



度200mm/分の条件で引張試験を行ない、架橋シート  
の破断時の伸びと強度を測定し、引張強さ保持率 $A_e$ 、  
( $T_e$ )と、伸び保持率 $A_e$  ( $E_e$ )を算出した。

#### (5) 耐油性試験

190℃でプレス成形した2mm厚のシートから20×  
20×2mmの試験片を作製し、50℃のJIS3号油  
で168時間浸漬した前後の重量から重量変化率( $\Delta$   
V)を算出した。

[0103]

$$[(Tw - Td) / Td] \times 100 = \Delta V (\%)$$

(この式において、Twは浸漬後の試験片重量であり、  
Tdは浸漬前の試験片重量である。)

[0104]

【製造例1】[油展エチレン・プロピレン・5-ビニル-2-  
ノルボルネンランダム共重合体ゴム(A-1)の製  
造] 攪拌羽根を備えた実質内容積100リットルのステ  
ンレス製重合器(攪拌回転数=250rpm)を用い  
て、連続的にエチレンとプロピレンと5-ビニル-2-ノ  
ルボルネンとの三元共重合を行なった。重合器側部より液  
相へ毎時ヘキサンを60リットル、エチレンを3.7k 20  
g、プロピレンを12kg、5-ビニル-2-ノルボルネン  
を240gの速度で、また水素を20リットル、触媒と  
してVOC1<sub>2</sub>を22ミリモル、Al(Et)<sub>3</sub>Clを2  
2ミリモル、Al(Et)<sub>3</sub>、Cl<sub>4</sub>を22ミリモル  
の速度で連続的に供給した。

[0105] 以上に述べたような条件で共重合反応を行\*

表 1

共重合体 ゴム	触 媒	Al/V	Al(Et) <sub>3</sub> Cl/ Al(Et) <sub>3</sub> 、 Cl <sub>4</sub>	重合温度 (℃)	重合圧力 (kg/cm <sup>2</sup> )	触 媒 71-D (mmol/h)	71-D (g/h)	71-D (g/h)	α-4717
A-1	VOCl <sub>3</sub> -Al(Et) <sub>3</sub> Cl/Al(Et) <sub>3</sub> 、Cl <sub>4</sub>	6	1/1	40	7.4	22	YNB	240	プロピレン
A-2	VO(OEt)Cl <sub>2</sub> -Al(Et) <sub>3</sub> Cl <sub>4</sub>	7		45	6.5	25	ENB	350	プロピレン
A-3	VO(OEt)Cl <sub>2</sub> -Al(Et) <sub>3</sub> Cl <sub>4</sub>	7		40	7.5	30	DCPD	250	プロピレン
A-4	VOCl <sub>3</sub> -Al(Et) <sub>3</sub> Cl/Al(Et) <sub>3</sub> 、Cl <sub>4</sub>	6	5/2	45	6.7	55	YNB	90	プロピレン

共重合体 ゴム	71-D/ α-4717 (g/h)	H <sub>2</sub> (NL/h)	収量 (kg/h)	71-D 含量 (mol/L)	[η] (dl/g)	IV (g/100g)	T <sub>g</sub> /T <sub>1</sub>	有効網目鎖密度ν (×10 <sup>18</sup> 個/cm <sup>3</sup> )	Log(τ <sub>1</sub> /τ <sub>2</sub> ) /ν	Mw/ Mn	分枝指数	油展量 (phr)
A-1	3.7/12	20	4.0	75	3.1	6.5	985	38.5	0.0778	10.5	23	40
A-2	3.8/4.0	5	4.4	78	3.3	13	17.8	22.8	0.055	2.6	8.2	40
A-3	3.8/4.1	5	4.2	78	3	6	81.7	23.9	0.080	4.8	13.2	40
A-4	2.8/12.5	10	4.6	59	2.2	2.6	185.7	13.1	0.183	6.5	6.5	0

(註1) YNB: 5-ビニル-2-ノルボルネン, ENB: 5-エチリデン-2-ノルボルネン, DCPD: ジシクロペンタジエン

(註2) Et: エトキシ基

(註3) IV: ヨウ素価

[0109]

【製造例5】[ポリプロピレン樹脂(B-1)の製造]  
攪拌機と滴下ロートを備えた300ml容量の四口フラ  
スコを充分アルゴンで置換し、そのフラスコ内に、四塩  
化チタン10ml、トルエン100ml、次いでジ-n-  
ブチルエーテル15.5mlを加え、この溶液を25℃  
に保った。

\*なうと、エチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボル  
ネンランダム共重合体ゴムが均一な溶液状態で得られ  
た。その後、重合器下部から連続的に抜き出した重合溶  
液中に少量のメタノールを添加して重合反応を停止さ  
せ、スチームストリッピング処理にて重合体を溶媒から  
分離したのち、55℃で48時間真空乾燥を行なった。  
[0106] 次いで、この共重合体ゴム(A-1)に、  
軟化剤[商品名 PW-380、出光興産(株)]を配  
合し、ペレタイザー付き押出機を用い、油展エチレン・  
プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネンランダム共重合  
体ゴム(A-1)のペレットを得た。上記のようにして  
得られた油展エチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノ  
ルボルネンランダム共重合体ゴム(A-1)の物性を表1  
に示す。

[0107]

【製造例2~4】製造例1において、重合条件を表1の  
通りに変えることにより、異なる性状の油展エチレン・  
プロピレン・5-エチリデン-2-ノルボルネンランダム共  
重合体ゴム(A-2)、油展エチレン・プロピレン・ジ  
シクロペンタジエンランダム共重合体ゴム(A-3)お  
よびエチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネン  
ランダム共重合体ゴム(A-4)のペレットを得た。得  
られた共重合体ゴム(A-2)、(A-3)、(A-  
4)の物性を表1に示す。

[0108]

[表1]

50 % (仕込み四塩化チタンのモルに対して) 検出され還元

の完結が確認された。

【0111】さらに30分間攪拌した後、2.3gのヨウ素を溶液に加え、反応溶液の温度を100℃まで1時間で上昇させ、さらに1時間100℃で攪拌した。分離、洗浄、減圧乾燥して14.5gの固体三塩化チタン触媒が得られた。この固体三塩化チタン触媒の組成および比表面積は、アルミニウム含有量0.72重量%（塩化アルミニウム換算）、ジ-n-ブチルエーテル含有量8.7重量%、ヨウ素含有量0.65重量%、比表面積5m<sup>2</sup>/gであった。

【0112】内容積200リットルの攪拌機付き重合器を十分にプロピレンで置換した後、液化プロピレン60kg、ジエチルアルミニウムクロリド60g、上記で得られた固体三塩化チタン触媒1.1gを送入し、水素の存在下65℃で4時間攪拌した。その後、イソブタノール0.5リットルおよびプロピレンオキシド0.5リットルが入った200リットル内容積のオートクレーブに重合スラリーを移送し、65℃で30分間攪拌し、静置後上澄液を抜き出した。続いて液化プロピレン60kgを送入し、65℃で30分間攪拌し、静置後上澄液を抜き出した。この操作を3回繰返した後、乾燥して粉末重合体を得た。

【0113】得られた粉末重合体にフェノール系酸化防止剤を0.2重量%添加し、直径65mmのスクリューを有する造粒機でシリンダー温度230℃で造粒し、ペレット状のポリプロピレン樹脂（B-1）を得た。このポリプロピレン樹脂（B-1）は、メルトフローレート（ASTM D 1238, 230℃, 2.16kg荷重）が2.0g/10分、沸騰ヘプタン不溶部のアイソタクチック・ペンタッド分率が0.965、沸騰ヘプタン可溶部の含有量が6.8重量部であった。

【0114】

【実施例1】製造例1で得られた油展エチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネンランダム共重合体ゴム（A-1）のペレット70重量部、製造例5で得られたポリプロピレン樹脂（B-1）のペレット30重量部、C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Si(OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>H)<sub>3</sub>、0.5重量部、およびエチニルシクロヘキサノール0.1重量部をヘンシェルミキサーで均一に混合した後、下記の2軸押出機のフィード口に60g/hの割合でフィードした。さらに2%塩化白金酸イソプロピルアルコール溶液0.1重量部を第5バレルの液体注入ノズルから60g/hの割合で、軟化剤【商品名 PW-380、出光興産（株）製】を第9バレルの液体注入ノズルから12kg/hの割合でそれぞれフィードし、動的架橋法によってオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物のペレットを作製した。

【0115】押出機：東芝機械（株）製2軸押出機TEM-50A、L/D=44

設定温度：B1/B2/B3/B4/B5/B6/B7/B8/B9/B10

/B11/B12/D=140/140/160/160/170/180/200/200/220/220/220/220(℃)

スクリュー回転数：300rpm

上記のようにして得られた熱可塑性エラストマー組成物の架橋速度、およびその成形体の物性を上記方法に従って測定した。その結果を表2に示す。

【0116】

【実施例2】実施例1において、C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Si(OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>H)<sub>3</sub>の配合量を0.25重量部に変更した以外は、実施例1と同様に行なった。結果を表2に示す。

【0117】

【実施例3】実施例1において、C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Si(OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>H)<sub>3</sub>の配合量を1.0重量部に変更した以外は、実施例1と同様に行なった。結果を表2に示す。

【0118】

【実施例4】実施例1において、油展エチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネンランダム共重合体ゴム（A-1）のペレット70重量部の代わりに、製造例4で得られたエチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネンランダム共重合体ゴム（A-4）のペレット70重量部を用い、軟化剤を使用しなかった以外は、実施例1と同様に行なった。

【0119】

【比較例1】実施例1において、油展エチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネンランダム共重合体ゴム（A-1）のペレット70重量部の代わりに、製造例2で得られた油展エチレン・プロピレン・5-エチリデン-2-ノルボルネンランダム共重合体ゴム（A-2）のペレット70重量部を用いた以外は、実施例1と同様に行なった。結果を表2に示す。

【0120】

【比較例2】実施例1において、油展エチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネンランダム共重合体ゴム（A-1）のペレット70重量部の代わりに、製造例3で得られた油展エチレン・プロピレン・ジシクロペンタジエンランダム共重合体ゴム（A-3）のペレット70重量部を用いた以外は、実施例1と同様に行なった。結果を表2に示す。

【0121】

【比較例3】実施例1において、ポリプロピレン樹脂（B-1）のペレット30重量部の代わりに、メルトフローレート（ASTM D 1238, 230℃, 2.16kg荷重）が2.2g/10分、沸騰ヘプタン不溶部のアイソタクチック・ペンタッド分率が0.946、沸騰ヘプタン可溶部の含有量が7.0重量部であるペレット状のポリプロピレン樹脂（B-2）のペレット30重量部を用いた以外は、実施例1と同様に行なった。結果を表2に示す。

【0122】

【比較例4】油展エチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネンランダム共重合体ゴム（A-1）のペレ

ト70重量部、ポリプロピレン樹脂(B-1)のペレット30重量部、およびN,N'-m-フェニレンビスマレイミド0.3重量部をヘンシェルミキサーで均一に混合した後、実施例1と同様の2軸押出機のフィード口に60g/hの割合でフィードした。さらに2,5-ジメチル-2,5-ジ(1-ブチルパーオキシ)ヘキサンを鉱物油系オイル

【商品名 PW-380、出光興産(株)製】で10%に希釈した溶液を第5バレルの液体注入ノズルから600g/hの割合で、軟化剤【商品名 PW-380、出光興産(株)製】を第9バレルの液体注入ノズルから10kg/hの割合でそれぞれフィードし、動的架橋法によってオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物のペレットを作製した。

【0123】押出機：東芝機械(株)製2軸押出機TEM-50A、L/D=44

設定温度：B1/B2/B3/B4/B5/B6/B7/B8/B9/B10\*

表 2

	実 施 例				比 較 例				
	1	2	3	4	1	2	3	4	5
TPE組成物の組成 【重量部】									
共重合体ゴム									
(A-1)	70	70	70	—	—	—	70	70	—
(A-2)	—	—	—	—	70	—	—	—	70
(A-3)	—	—	—	—	—	70	—	—	—
(A-4)	—	—	—	70	—	—	—	—	—
ポリプロピレン樹脂									
(B-1)	30	30	30	30	30	30	—	30	30
(B-2)	—	—	—	—	—	—	30	—	—
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -Si(OSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> H) <sub>3</sub>	0.5	0.25	1.0	0.5	0.5	0.5	0.5	—	—
2%塩化白金酸IPA溶液	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	—	—
エチニルシクロヘキサノール	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	—	—
軟化剤(PW-380)	20	20	20	—	20	20	20	20	20
2,5-ジメチル-2,5-ジ(1-ブチルパーオキシ)ヘキサン	—	—	—	—	—	—	—	0.1	0.1
N,N'-m-フェニレンビスマレイミド	—	—	—	—	—	—	—	0.3	0.3
架橋速度 [分]	1.0	1.2	0.8	1.5	≥10	≥10	1.0	3.5	3.3
TPE成形体の物性									
永久圧縮歪み [%]	30	33	25	40	92	93	30	37	42
耐熱老化性									
AR (T <sub>B</sub> ) [%]	96	92	98	90	100	98	95	92	85
AR (E <sub>B</sub> ) [%]	94	90	95	85	96	96	94	88	82
T <sub>B</sub> [MPa]	18.5	18.2	18.9	16.1	4.8	4.4	16.4	8.8	9.3
E <sub>B</sub> [%]	460	520	390	600	880	650	440	500	560
耐油性 (ΔV, %)	58	65	42	75	≥300	≥300	81	115	135

\* /B11/B12/D=140/140/160/160/170/180/200/200/220/220/220/220 (°C)

スクリー回転数：300rpm

上記のようにして得られた熱可塑性エラストマー組成物の架橋速度、およびその成形体の物性を上記方法に従って測定した。その結果を表2に示す。

【0124】

【比較例5】比較例4において、油展エチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネンランダム共重合体ゴム(A-1)のペレット70重量部の代わりに、油展エチレン・プロピレン・5-エチリデン-2-ノルボルネンランダム共重合体ゴム(A-2)のペレット70重量部を用いた以外は、実施例1と同様に行なった。結果を表2に示す。

【0125】

【表2】

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

C08K 5/541

C08L 23/02

23/08

83/05

識別記号

FI

C08L 23/02

23/08

83/05

C08K 5/54

テマコード(参考)

4J128

(72)発明者 川 崎 雅 昭  
 千葉県市原市千種海岸3番地 三井化学株  
 式会社内

Fターム(参考) 4F070 AA12 AA16 AA40 AB11 AB16  
 AB21 AB22 AB24 AC18 AC36  
 AC52 AC56 AC92 AE02 AE08  
 GA05 GA07 GA10 GB02 GB07  
 GB10  
 4F071 AA14 AA15X AA20 AA20X  
 AA21X AA39X AA67 AA80  
 AA88 AC16 AE02 AH03 AH07  
 AH11 AH12 AH17 BC01 BC07  
 4J002 BB11W BB12X BB14X BB15W  
 BB15X BB21W BN06W CP04Y  
 CP06Y CP144 CP145 DA048  
 DA058 DA117 DA118 DD007  
 DF008 EC038 EK018 EN008  
 EP018 EP028 ET008 EU178  
 EV008 EX036 EX038 EX046  
 EZ007 FD010 FD020 FD070  
 FD14Y FD146 FD154 FD155  
 FD157 FD158 GG00 GL00  
 GM00 GM01 GN00 GQ00 GQ01  
 4J028 AA01A AB00A AC34A AC35A  
 AC36A BA00A BA01B BB00A  
 BB01B BC15B BC16B BC17B  
 BC18B BC19B BC20B BC24B  
 BC27B EA01 EB02 EB03  
 EB04 EB05 EB07 EB08 EB09  
 EB10 EB17 EC05 FA02 GA04  
 GA06 GA21 GA23 GA26  
 4J100 AA02P AA03Q AA04Q AA15Q  
 AA16Q AA17Q AA19Q AA21Q  
 AS15R AU21R CA05 CA31  
 DA00 DA04 DA09 DA31 DA40  
 FA09 FA28 FA29 HA53 HC36  
 JA28 JA44 JA57 JA67  
 4J128 AA01 AB00 AC34 AC35 AC36  
 BA00A BA01B BB00A BB01B  
 BC15B BC16B BC17B BC18B  
 BC19B BC20B BC24B BC27B  
 EA01 EB02 EB03 EB04 EB05  
 EB07 EB08 EB09 EB10 EB17  
 EC05 FA02 GA04 GA06 GA21  
 GA23 GA26